

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120768

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C08G 61/08
C08F 10/14
C08F 32/00
C08J 5/18
C08L 23/18
C08L 45/00
C08L 65/00

(21)Application number : 09-247682

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1997

(72)Inventor : ODEMURA JIYUNJI
KONISHI YUICHIRO

(30)Priority

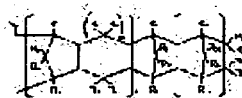
Priority number : 08245777 Priority date : 28.08.1996 Priority country : JP

(54) CYCLIC OLEFIN-BASED POLYMER AND CROSSLINKABLE POLYMER COMPOSITION

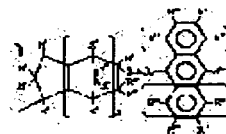
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer composed of specific kind(s) of recurring unit (s), having specific number-average molecular weight, excellent in electrical properties, heat resistance, soldering resistance, and chemical resistance and mechanical strength, and thus useful for e.g. prepregs.

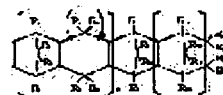
SOLUTION: This polymer is composed of at least one kind of recurring unit selected from the group consisting of those of formula I ((n) and (q) are each 0 or 1; (p) is 0 or a positive integer; R1 to R18 are each H, a hydrocarbon, etc.; Ra and Rb are each H, a hydrocarbon, a halogen, etc.; dashed line denotes a single bond or double bond) and formula II ((m) and (h) are each 0 or a positive integer; (j) and (k) are each 0-2; R1 to R11 are each H, a hydrocarbon, etc.; R12 to R20 are each H, a hydrocarbon, a halogen, etc.; dashed line denotes a single bond or double bond), and has a number-average molecular weight of 500-20,000. The polymer is obtained by ring opening polymerization of at least one kind of monomer selected from cyclic olefin-based monomers of formulae III and IV, in the presence of a metathesis catalyst. The objective crosslinkable polymer composition is produced, pref. from this cyclic olefin-based polymer and a crosslinking agent.



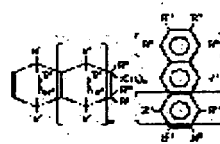
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120768

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08
C 0 8 F 10/14		C 0 8 F 10/14
32/00		32/00
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18 C E Z
C 0 8 L 23/18		C 0 8 L 23/18

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 25 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-247682	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成9年(1997) 8月28日	(72)発明者	小出村 順司 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-245777	(72)発明者	小西 裕一郎 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
(32)優先日	平8(1996) 8月28日	(74)代理人	弁理士 西川 繁明
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 環状オレフィン系重合体及び架橋性重合体組成物

(57)【要約】 (修正有)

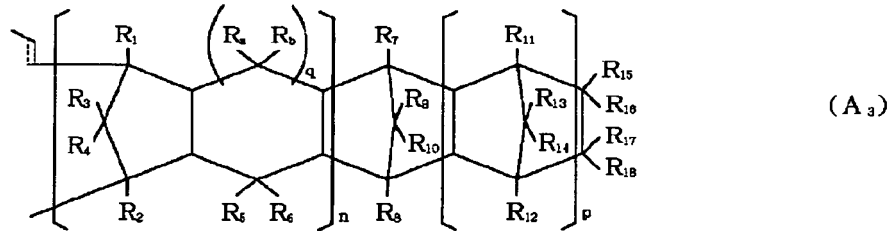
【課題】 電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度等の特性に優れる環状オレフィン系重合体を提供する。

【解決手段】 特定のノルボルネン系モノマーから誘導される少なくとも一種の繰返し単位を含有し、数平均分子量 (M_n) が500～20,000の範囲内にあることを特徴とする環状オレフィン系重合体 (i)、その製造方法、少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーの開環 (共) 重合体①、該開環 (共) 重合体の水素添加 (共) 重合体②、及び当該少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体③からなる群より選ばれ、かつ、数平均分子量 (M_n) が500～20,000の範囲内にある少なくとも一種の環状オレフィン系重合体 (i i) と架橋剤を含んでなる架橋性重合体組成物、該組成物を成形してなるシート状成形物、該組成物を補強基材に含浸させてなるプリプレグ、及び積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (A₃)

* 【化 1】



〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

n : 0 または 1 である。

p : 0 または正の整数である。

q : 0 または 1 である。

R₁ ~ R₁₈ : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

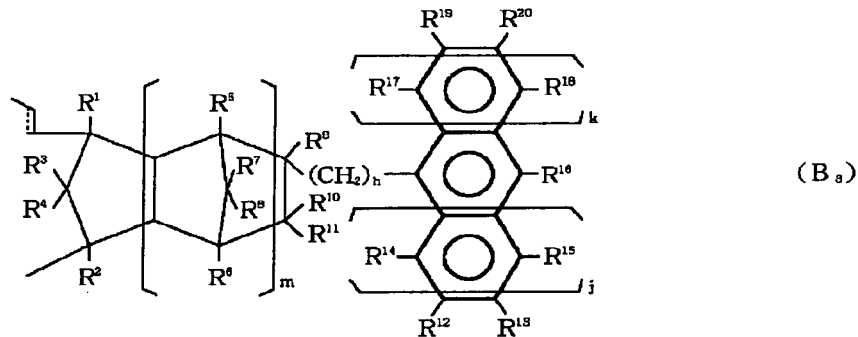
R₁ ~ R₈ : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シ

※アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。ただし、R₁₅ ~ R₁₈ は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していてもよい。R₁₅ と R₁₆ とで、または R₁₇ と R₁₈ とで、アルキリデン基を形成していてもよい。q が 0 の場合には、それぞれの結合手が結合して 5 員環を形成する。

.....炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。〕

及び式 (B₃)

【化 2】



〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

m : 0 または正の整数である。

h : 0 または正の整数である。

j : 0、1 または 2 である。

k : 0、1 または 2 である。

R₁ ~ R₁₁ : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

R₁₂ ~ R₂₀ : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。ただし、R₁₆ 及び R₁₇ が結合している炭素原子と、R₁₄ が結合している炭

素原子または R₁₂ が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。j = k = 0 の場合には、R₁₆ と R₁₇ または R₁₆ と R₂₀ は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。

.....炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。〕

で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を含有し、数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 20,000 の範囲内にあることを特徴とする環状オレフィン系重合体 (i)。

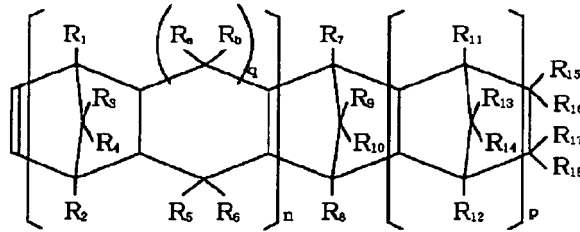
【請求項 2】 環状オレフィン系重合体 (i) が水素添加重合体であって、

①主鎖の炭素-炭素二重結合の 95% 以上が水素添加され、②側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合がある場合には、その 95% 以上が水素添加され、③側鎖に芳香環がある場合には、該芳香環の 20 ~ 100% が水素添加されずに残存している環状オレフィン系重合体。

【請求項 3】 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量

(Mn) との比 (Mw/Mn) が4以下である請求項1記載の環状オレフィン系重合体。 * 【請求項4】 式(A)

* 【化3】



(A)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

n : 0 または 1 である。

p : 0 または 正の整数 である。

q : 0 または 1 である。

R₁ ~ R₁₈ : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。

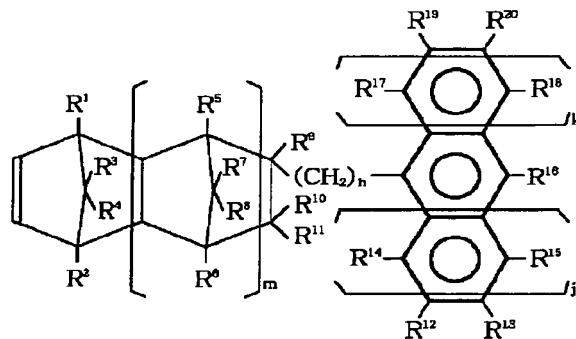
R₅ ~ R₆ : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シ※

※アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基

(ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。ただし、R₁₅ ~ R₁₈ は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していてもよい。R₁₅ と R₁₆ とで、または R₁₇ と R₁₈ とで、アルキリデン基を形成していてもよい。q が 0 の場合には、それぞれの結合手が結合して 5 員環を形成する。〕

及び式 (B)

【化4】



(B)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

m : 0 または 正の整数 である。

h : 0 または 正の整数 である。

j : 0、1 または 2 である。

k : 0、1 または 2 である。

R₁ ~ R₁₁ : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。

R₁₂ ~ R₂₀ : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。ただし、R₁₀ 及び R₁₁ が結合している炭素原子と、R₁₄ が結合している炭

素原子または R₁₂ が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。j = k = 0 の場合には、R₁₆ と R₁₃ または R₁₆ と R₂₀ は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。〕で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーをメタセシス触媒の存在下に開環重合し、次いで、必要に応じて水素添加することを特徴とする前記式 (A) 及び式 (B) で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を含有し、数平均分子量 (Mn) が 500 ~ 20,000 の範囲内にある環状オレフィン系重合体 (i) の製造方法。

【請求項5】 前記式 (A) 及び式 (B) で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーの開環 (共) 重合体①、該開環 (共) 重合体の水素添加 (共) 重合体②、及び当該少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーと

ビニル化合物との付加共重合体③からなる群より選ばれ、かつ、数平均分子量(Mn)が500~20,000の範囲内にある少なくとも一種の環状オレフィン系重合体(ii)、及び架橋剤を含んでなる架橋性重合体組成物。

【請求項6】 請求項5記載の架橋性重合体組成物を成形してなるシート状成形物。

【請求項7】 請求項5記載の架橋性重合体組成物を補強基材に含浸させてなるプリプレグ。

【請求項8】 請求項6に記載のシート状成形物及び／または請求項7に記載のプリプレグを積層し、架橋性重合体組成物を架橋してなる積層体。

【請求項9】 さらに、金属層を積層させた請求項8記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な環状オレフィン系重合体、その製造方法、架橋性重合体組成物、該架橋性重合体組成物を用いて得られるシート状成形物、プリプレグ、及び積層体に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度等に優れ、高濃度の溶液とすることができ、しかも溶液中での難燃剤等の配合剤の均一分散性に優れる低分子量の環状オレフィン系重合体及び架橋性重合体組成物に関する。また、本発明は、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度等に優れるシート状成形物、プリプレグ、積層体、及び金属張り積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】電子計算機、通信機などの精密機器に装備されている回路は、技術の進歩に伴い、演算処理の高速化や高信頼化、高密度化などの要求が高まり、回路基板の多層化、高精度化、微細化などの高性能化が進んでいる。このような回路基板は、例えば、ガラスクロスなどの補強基材に樹脂ワニスを含浸させ、乾燥処理した半硬化状態のシート(プリプレグ)を作製し、次いで、銅箔または外層用銅張板、プリプレグ、内層用銅張板などを鏡面板の間に順にレイアップした後、加圧加熱プレスして樹脂を完全硬化させることにより製造されている。従来、樹脂材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等が用いられてきている。

【0003】しかし、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂は、一般に、誘電率が4.0以上、誘電正接が0.01以上と高く、電気特性が充分ではないため、これらの熱硬化性樹脂を用いた回路基板では、演算処理の高速化や高信頼化が困難であった。一方、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等の熱可塑性樹脂を用いた回路基板は、耐熱性に劣るため、ハンダ付けの際などに、クラックや剥離が生じることがあ

り、しかも寸法安定性が悪く、多層化も困難であった。

【0004】最近、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を有機過酸化剤で架橋させることにより、耐熱性、耐溶剤性等を改良する方法が提案されている。例えば、特開昭62-34924号公報には、ノルボルネン系環状オレフィンとエチレンとを付加重合させることにより、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.15~2.22のノルボルネン系樹脂を合成し、該ノルボルネン系樹脂と架橋助剤とを混練した後粉碎し、それに有機過酸化剤溶液を含浸させ、溶液を除去した後、プレス成形して架橋させる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、工程が複雑であることに加えて、ノルボルネン系樹脂を高濃度の溶液とすることが困難で、さらに、有機過酸化剤やその他の配合剤が均一に分散しないという問題がある。したがって、この方法により得られた樹脂の溶液を用いてプリプレグを作製するには、低濃度の溶液とする必要があるが、低濃度の溶液を補強基材に含浸した場合、室温で粘着しなくなるまでの乾燥時間が長く、この間に變形しないように静置しなければならないので、生産性に劣るという問題がある。また、各種用途に応じて種々の配合剤を添加する必要があるが、溶液の粘度が高いために、均一分散ができないばかりか、配合剤の種類や配合量によっては、樹脂溶液と配合剤が二相分離してしまうという欠点がある。二相分離した溶液に補強基材を浸漬しても、各成分が均一に含浸したプリプレグを得ることができない。

【0005】特開平6-248164号公報には、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂と、有機過酸化剤、架橋助剤、及び臭素化ビスフェノールなどの難燃化剤を溶媒中に分散させた後、得られた溶液を流延したり、あるいは補強基材に含浸させ、次いで、溶媒を除去して、熱架橋することにより、シートやプリプレグなどを製造する方法が開示されている。しかし、該公報に具体的に開示されている数平均分子量(Mn)が28,000のノルボルネン系樹脂を用いると、固形分濃度を十分に高くすることが困難であり、乾燥工程の生産性が充分ではない。さらに、この方法では、均一分散させることができる配合剤の種類や量に限定があるため、用途分野によっては十分に適用できないという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度などの特性に優れ、高濃度の溶液とすることができ、しかも溶液中での難燃剤等の配合剤の均一分散性に優れる環状オレフィン系重合体を提供することにある。また、本発明の目的は、このような環状オレフィン系重合体と架橋剤を必須成分として含有する架橋性重合体組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、このような架橋性重合体組成物を用いて、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度などの特性に優れるシート状

成形物、プリプレグ、積層体、及び金属張り積層体を提供することにある。

【0007】本発明者らは、前記の如き従来技術の問題点を克服するために鋭意研究を行った結果、比較的低分子量の環状オレフィン系重合体を用いることにより、①粘度が低いために樹脂の溶液濃度を十分に高められること、②高濃度の配合剤まで均一分散できること、③均一分散できる配合剤の種類を増やせること、しかも、④プリプレグ、積層体、及び金属張り積層体の電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度などの特性が低下することなく十分に優れることを見いだした。さら*

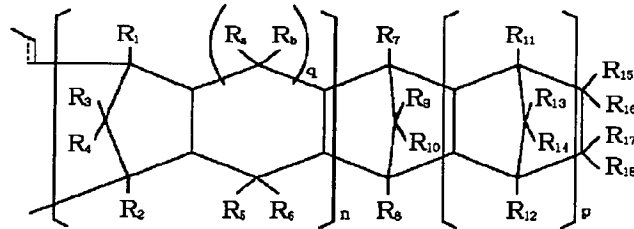
*に、この環状オレフィン系重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を小さくすることにより、強度特性がさらに改善され、低分子量化による強度特性の低下を十分に補うことができることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、式 (A_3)

【0009】

【化5】



(A_3)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

n : 0 または 1 である。

p : 0 または正の整数であり、好ましくは 0 または 1 ~ 3 の整数である。

q : 0 または 1 である。

$R_1 \sim R_{18}$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。

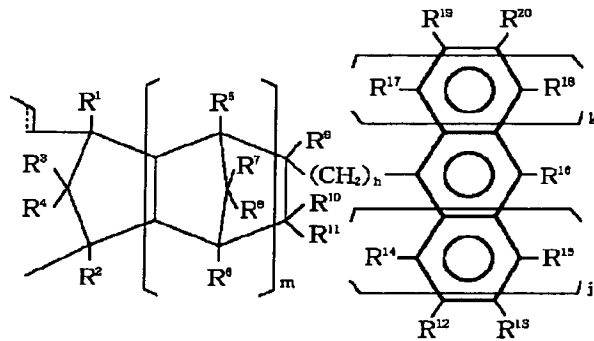
$R_1 \sim R_{18}$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シ※

※アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。ただし、 $R_{15} \sim R_{18}$ は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していてもよい。 R_{15} と R_{16} とで、または R_{17} と R_{18} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 q が 0 の場合には、それぞれの結合手が結合して 5 員環を形成する。
・ ・ ・ : 炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。〕

及び式 (B_3)

【0010】

【化6】



(B_3)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

m : 0 または正の整数であり、好ましくは 0 または 1 ~ 3 の整数である。

h : 0 または正の整数であり、好ましくは 0 または 1 ~ 3 の整数である。

j : 0、1 または 2 である。

k : 0、1 または 2 である。

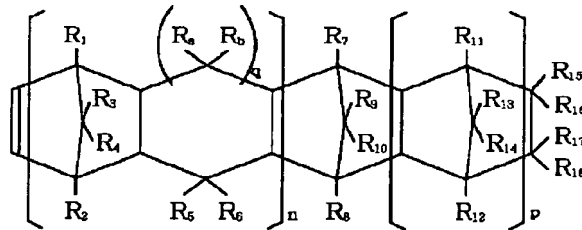
$R^1 \sim R^{11}$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、

ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置換された炭化水素基である。

$R^{12} \sim R^{20}$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基

(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。ただし、 R^{10} 及び R^{11} が結合している炭素原子と、 R^{14} が結合している炭素原子または R^{12} が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。 $j = k = 0$ の場合には、 R^{16} と R^{13} または R^{16} と R^{20} は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。

・・・：炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。] 10
で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を含有し、数平均分子量(Mn)が500~20,000の範囲内にあることを特徴*



〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

n : 0 または 1 である。

p : 0 または正の整数であり、好ましくは 0 または 1~3 の整数である。

q : 0 または 1 である。

$R_1 \sim R_{16}$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

$R_{17} \sim R_{20}$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シ※

*とする環状オレフィン系重合体(i)が提供される。

【0011】この環状オレフィン系重合体(i)は、水素添加重合体であって、①主鎖の炭素-炭素二重結合の95%以上が水素添加され、②側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合がある場合には、その95%以上が水素添加され、③側鎖に芳香環がある場合には、該芳香環の20~100%が水素添加されずに残存しているものであることが好ましい。この環状オレフィン系重合体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、4以下であることが好ましい。

【0012】また、本発明によれば、式(A)

【0013】

【化7】

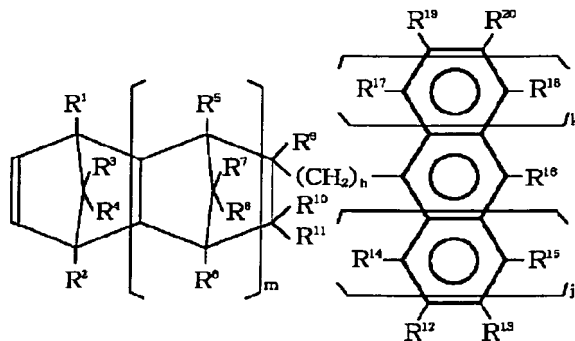
(A)

※アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

【0014】ただし、 $R_{15} \sim R_{18}$ は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していてもよい。 R_{15} と R_{16} とで、または R_{17} と R_{18} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。〕及び式(B)

【0015】

【化8】



(B)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

m : 0 または正の整数であり、好ましくは 0 または 1~3 の整数である。

h : 0 または正の整数であり、好ましくは 0 または 1~3 の整数である。

j : 0、1 または 2 である。

k : 0、1 または 2 である。

$R^1 \sim R^{11}$: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基 (すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル

ル基)で置換された炭化水素基である。ただし、 R^{10} 及び R^{11} が結合して炭素原子と、 R^{14} が結合している炭素原子または R^{12} が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。 $j=k=0$ の場合には、 R^{16} と R^{13} または R^{16} と R^{20} は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。]で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーをメタセシス触媒の存在下に開環重合し、次いで、必要に応じて水素添加することとを特徴とする前記式(A₃)及び式(B₃)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を含有し、数平均分子量(M_n)が500~20,000の範囲内にある環状オレフィン系重合体(i)の製造方法が提供される。

【0016】さらに、本発明によれば、前記式(A)及び式(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーの開環(共)重合体①、該開環(共)重合体の水素添加(共)重合体②、及び当該少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体③からなる群より選ばれ、かつ、数平均分子量(M_n)が500~20,000の範囲内にある少なくとも一種の環状オレフィン系重合体(i_i)、及び架橋剤を含んでなる架橋性重合体組成物が提供される。本発明によれば、前記架橋性重合体組成物を成形してなるシート状成形物、前記架橋性重合体組成物を補強基材に含浸させてなるプリプレグ、これらのシート状成形物及び/またはプリプレグを積層し、架橋性重合体組成物を架橋してなる積層体、及び該積層体にさらに金属層を積層させた積層体が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】

環状オレフィン系重合体(i)

(1) 重合体

本発明の環状オレフィン系重合体(i)は、前記式(A₃)及び(B₃)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を含有する比較的低分子量の重合体である。これらの式において、 $\cdot\cdot\cdot$ は、炭素-炭素の単結合(C-C)または二重結合(C=C)を表す。環状オレフィン系重合体(i)は、式(A)及び(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィンを開環(共)重合し、必要に応じて水素添加することにより得ることができる。開環(共)重合体は、主鎖に炭素-炭素の二重結合を有する。この開環(共)重合体を水素添加すると、主鎖の二重結合が水素添加されて炭素-炭素の単結合となる。この場合、水素添加率が100%に達しない場合には、炭素-炭素の単結合と二重結合とが共存することになる。 $\cdot\cdot\cdot$ は、未水素添加

物、水素添加物、及び部分水素添加物の全てを表す。

【0018】主鎖の炭素-炭素二重結合は、95%以上の水素添加率で水素添加されていてもよい。側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合が存在する場合には、主鎖の二重結合の水素添加時に、それらも同様に水素添加される。側鎖に芳香環がある場合、主鎖の炭素-炭素二重結合の選択的水素添加を行うと、芳香環は水素添加されずに残存するが、主鎖の炭素-炭素二重結合と芳香環の共役二重結合の水素添加を同時に行うと、芳香環も水素添加により飽和される。ただし、本発明の環状オレフィン系重合体(i)では、側鎖に芳香環が存在する場合、その20~100%が水素添加されずに残存していることが、各種配合剤の均一分散性の観点から好ましい。水素添加については、後に詳述する。また、その他の各式中の符号のより具体的な内容については、環状オレフィン系重合体(i)の製造方法の説明の箇所にて詳述する。

【0019】本発明の環状オレフィン系重合体(i)の分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)で表すと、500~20,000、好ましくは1,000~15,000、より好ましくは2,000~10,000、最も好ましくは3,000~9,000の範囲である。本発明の環状オレフィン系重合体(i)は、比較的小さい特定範囲の分子量を有するポリマーである点に特徴を有する。環状オレフィン系重合体(i)は、従来公知の高分子量ポリマーを用いた場合と比較して、同一粘度の溶液とした場合に、重合体濃度をより高くすることができるため、乾燥工程での生産性を大幅に改善でき、補強基材への含浸性も良好で、各種配合剤の均一分散性にも優れ、しかも成形品の物性低下もほとんど見られない特性を有する。環状オレフィン系重合体(i)の数平均分子量が、過度に小さいと機械的強度が充分でなく、逆に、過度に大きいと配合剤の分散性が充分でなく、いずれも好ましくない。

【0020】本発明の環状オレフィン系重合体(i)の分子量分布は、トルエンを溶媒とするGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が、通常4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下である時に、機械的強度が十分に高められ、分子量を小さくすることによる多少の機械的強度の低下を十分に補うことができるため好適である。本発明の環状オレフィン系重合体(i)は、①式(A₃)で表される繰り返し単位を有する環状オレフィン系モノマーの開環重合体またはその水素添加重合体(水素添加物)、②式(B₃)で表される繰り返し単位を有する環状オレフィン系モノマーの開環重合体またはその水素添加物、及び③式(A₃)と

(B₃)で表される各繰り返し単位を共に含有する環状オレフィン系モノマーの開環共重合体またはその水素添

加物である。本発明の環状オレフィン系重合体 (i) が、式 (A₃) と (B₃) で表される各繰り返し単位を共に含有する開環共重合体またはその水素添加物である場合、式 (B₃) で表される芳香環含有環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位の割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上であることが各種配合剤の均一分散性の観点から望ましい。

【0021】 (2) 環状オレフィン系モノマー

環状オレフィン系重合体 (i) は、式 (A) 及び (B) で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれた少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーをメタセシス触媒の存在下に開環 (共) 重合し、必要に応じて水素添加することにより得ることができる。前記式 (A) 及び式 (B) で表される環状オレフィン系モノマーとしては、例えば、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン誘導体、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,5}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ードコセン誘導体、ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体、ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] -5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] -5-ヘキサコセン誘導体、1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1, 4-メタノー1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、及びシクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などを挙げることができる。より具体的には、以下に示すとおりである。

【0022】 <式 (A) で表される環状オレフィン系モノマー> 前記式 (A) 中の各符号は、式 (A₃) 中の各符号に対応するものである。式 (A) 中、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ

素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルキニル基、炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素原子数6~20、好ましくは6~16、より好ましくは6~10の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

【0023】 式 (A) で表される環状オレフィン系モノマーの具体例としては、例えば、特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報、特開平8-72210号公報などに開示されている公知のモノマーを使用することができる。具体的には、以下のようなノルボルネン系モノマーを挙げることができる。ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、6-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、1-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、6-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、6-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、6-イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、7-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン、などのビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-エン誘導体；テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-イソブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-ステアリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8, 9-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、9-

エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ブromoテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 9-ジクロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、などのテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体；ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、1,

6, 10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、などのヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体；オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、15-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、15-エチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、などのオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体；ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、15, 16-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、などのペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,16}] -5-エイコセン、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン、などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいはヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン、2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン、5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン、などのトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン誘導体；トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン、などのトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体；ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン、14, 15-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン、などのペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体；ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4, 10-ペンタデカジエン、などのジエン化合物；ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン、メチル置換ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン、などのペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセ

ン、ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7. 0. $1^{3.6}$. $1^{10.17}$. $1^{12.15}$. $0^{2.7}$. $0^{11.16}$] - 4-エイコセン、などのヘプタシクロ [8. 7. 0. $1^{3.6}$. $1^{10.17}$. $1^{12.15}$. $0^{2.7}$. $0^{11.16}$] - 4-エイコセン誘導体；ノナシクロ [10. 9. 1. $1^{4.7}$. $1^{13.20}$. $1^{15.18}$. $0^{3.8}$. $0^{2.10}$. $0^{12.21}$. $0^{14.19}$] - 5-ペンタコセン、トリメチル置換ノナシクロ [10. 9. 1. $1^{4.7}$. $1^{13.20}$. $1^{15.18}$. $0^{3.8}$. $0^{2.10}$. $0^{12.21}$. $0^{14.19}$] - 5-ペンタコセン、などのノナシクロ [10. 9. 1. $1^{4.7}$. $1^{13.20}$. $1^{15.18}$. $0^{3.8}$. $0^{2.10}$. $0^{12.21}$. $0^{14.19}$] - 5-ペンタコセン誘導体；ペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] - 3-ヘキサデセン、11-メチルペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] - 3-ヘキサデセン、11-エチルペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] - 3-ヘキサデセン、10, 11-ジメチルペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] - 5-ヘキサデセン、などのペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] - 3-ヘキサデセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 8. 0. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. $0^{3.8}$. $0^{12.17}$] - 5-ヘンエイコセン、15-メチルヘプタシクロ [8. 8. 0. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. $0^{3.8}$. $0^{12.17}$] - 5-ヘンエイコセン、トリメチルヘプタシクロ [8. 8. 0. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. $0^{3.8}$. $0^{12.17}$] - 5-ヘンエイコセン、などのヘプタシクロ [8. 8. 0. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. $0^{3.8}$. $0^{12.17}$] - 5-ヘンエイコセン誘導体；ノナシクロ [10. 10. 1. $1^{5.8}$. $1^{14.21}$. $1^{16.19}$. $0^{2.11}$. $0^{4.9}$. $0^{13.22}$. $0^{15.20}$] - 6-ヘキサコセン、などのノナシクロ [10. 10. 1. $1^{5.8}$. $1^{14.21}$. $1^{16.19}$. $0^{2.11}$. $0^{4.9}$. $0^{13.22}$. $0^{15.20}$] - 6-ヘキサコセン誘導体；ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] - 4, 11-ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] - 4, 11-ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] - 4, 11-ペンタデカジエン、トリメチル置換ペンタシクロ [4. 7. 0. $1^{2.5}$. $0^{8.13}$. $1^{9.12}$] - 3-ペンタデセン、ペンタシクロ [4. 7. 0. $1^{2.5}$. $0^{8.13}$. $1^{9.12}$] - 3, 10-ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [4. 7. 0. $1^{2.5}$. $0^{8.13}$. $1^{9.12}$] - 3, 10-ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [4. 7. 0. $1^{2.5}$. $0^{8.13}$. $1^{9.12}$] - 3, 10-ペンタデカジエン、メチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $1^{10.17}$. $0^{11.16}$. $1^{12.15}$] - 4-エイコセン、トリメ

チル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $1^{10.17}$. $0^{11.16}$. $1^{12.15}$] - 4-エイコセン、テトラメチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $1^{10.17}$. $0^{11.16}$. $1^{12.15}$] - 4-エイコセン。また、その他の具体例としては、シクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体及びその誘導体や置換体、例えば、トリシクロ [4. 3. 0. $1^{2.5}$] - 3, 7-デカジエン（すなわち、ジシクロペンタジエン）、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエンなどが挙げられる。

【0024】式(B)で表される環状オレフィン系モノマー前記式(B)中の各符号は、式(B₃)中の各符号に対応するものである。式(B)中、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルキリデン基、炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素原子数6~20、好ましくは6~16、より好ましくは6~10の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。式(B)で表される環状オレフィン系モノマーとしては、例えば、特開平5-97719号公報、特開平7-41550号公報、特開平8-72210号公報などに記載されている公知のモノマーを使用することができる。

【0025】式(B)で表される環状オレフィン系モノマーにおいて、芳香族置換基を有するモノマーの具体例は、以下のとおりである。5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン（すなわち、5-フェニル-2-ノルボルネン）、5-メチル-5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ベンジルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリルービシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-（エチルフェニル）ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-（イソプロピルフェニル）ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] - 3-ドデセン、8-メチル-8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] - 3-ドデセン、8-ベンジルーテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] - 3-ドデセン、8-トリルーテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] - 3-ドデセン、8-（エチルフェニル）テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -

3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8,9-ジフェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(β-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(α-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、6-(α-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(β-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジフェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、9-(2-ノルボルネン-5-イル)-カルバゾール。

【0026】式(B)で表される環状オレフィン系モノマーにおいて、多環体構造中にノルボルネン環構造と芳香族環構造とを有するモノマーの具体例は、次のとおりである。

1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-メチル-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-クロロ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-プロモ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロジベンゾフラン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール、1,4-メタノ-9-フェニル-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール類；1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどの1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン類；7,10-メタノ-6b,7,10,10a-テトラヒドロフルオランセン類；シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン、14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン、シクロ

ペンタジエン-アセナフチレン付加物。

【0027】(3) 重合方法

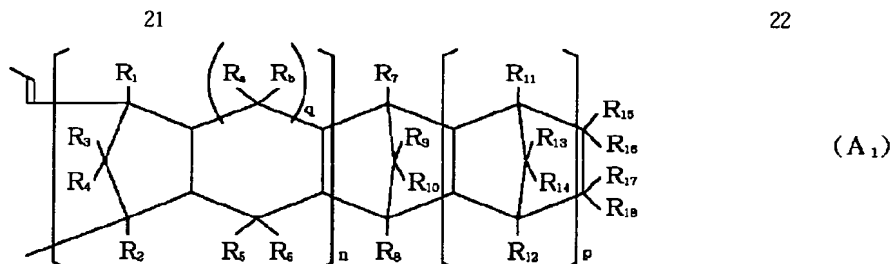
これらの環状オレフィン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。開環共重合体の場合、式(B)で表される芳香環含有ノルボルネン系モノマーの割合(結合量)は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。芳香環含有ノルボルネン系モノマー単位を含むことにより、各種配合剤の分散性が高度に改善される。式(A)及び/または(B)で表される環状オレフィン系モノマー(ノルボルネン系モノマー)の開環重合体または開環共重合体は、公知の重合方法により得ることができる。

【0028】開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒；あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、及びモリブデンから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。上記触媒系に、第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。具体例としては、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などが挙げられる。含窒素化合物としては、脂肪族または芳香族第三級アミンが好ましく、具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、α-ピコリンなどが挙げられる。

【0029】開環(共)重合は、溶媒を用いなくとも可能であるが、不活性有機溶媒中でも実施することができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。重合温度は、通常-50℃~100℃、好ましくは-30℃~80℃、より好ましくは-20℃~60℃であり、重合圧力は、通常、0~50kg/cm²、好ましくは0~20kg/cm²である。式(A)で表される環状オレフィン系モノマーの開環重合体は、下式(A₁)で表される繰返し単位を含有するポリマーである。

【0030】

【化9】

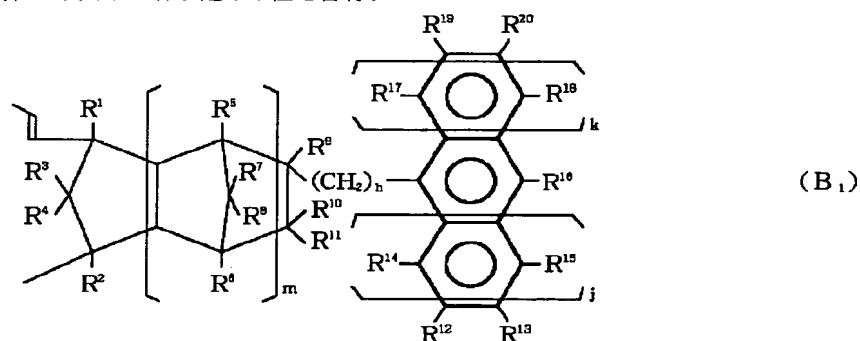


〔式中、各符号の意味は、式(A)におけるのと同じである。〕 *るポリマーである。

【0031】

式(B)で表される環状オレフィン系モノマーの開環重 10 【化10】

合体は、下式(B₁)で表される繰り返し単位を含有す *



〔式中、各符号の意味は、式(B)におけるのと同じである。〕

開環共重合体は、式(A₁)と(B₁)で表される繰り返し単位を含有するコポリマーである。

【0032】(4) 水素添加

環状オレフィン系重合体(i)は、前記式(A₁)及び/または(B₁)で表される繰り返し単位を含有する未水素添加物であって、主鎖の炭素-炭素二重結合が残存しているものであってもよいが、耐熱性、耐候性などの観点から、少なくとも主鎖の炭素-炭素二重結合を水素添加したものであることが好ましい。水素添加物は、常法に従って、開環(共)重合体を水素添加触媒の存在下に、水素により水素化する方法により得ることができる。水素添加触媒としては、遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒、例えば、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。

【0033】水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、炭化水素系溶媒が好ましく、環状炭化水素系溶媒がより好ましい。このような炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；テ

トラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応させればよい。

【0034】本発明の環状オレフィン系重合体(i)は、耐候性や耐光劣化性が高いことが好ましく、そのために、開環(共)重合体の主鎖構造中の不飽和結合の通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上は飽和していることが好ましい。側鎖にアルキリデン基などの非共役の不飽和結合がある場合には、主鎖の不飽和結合の水素添加時に、同時に水素添加される。側鎖に芳香環が存在する開環(共)重合体の場合、芳香環構造の通常20%以上、好ましくは30%以上、好ましくは40%以上、最も好ましくは100%が残存していることが望ましい。主鎖構造中の不飽和結合と芳香環構造中の不飽和結合とは、¹H-NMRによる分析により区別して認識することができる。

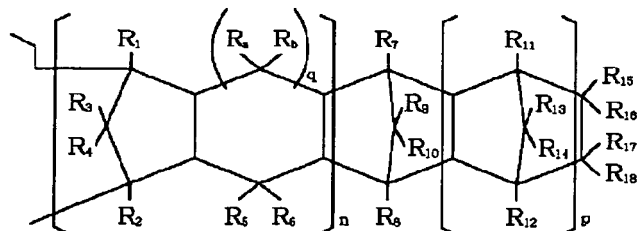
【0035】主鎖構造中の不飽和結合を主として水素添加するには、-20℃~120℃、好ましくは0~100℃、より好ましくは20~80℃の温度で、0.1~50kg/cm²、好ましくは0.5~30kg/cm²、より好ましくは1~20kg/cm²の水素圧力で水素添加反応を行うことが望ましい。芳香環を水素添加するには、例えば、水素添加温度を150~250℃程度的高温にする。式(A)で表される環状オレフィン系モノマーの開環重合体の水素添加物は、主鎖の不飽和結合が水素添加された下式(A₂)で表される繰り返し単

位を含有するポリマーである。

【0036】

*【化11】

*



(A₂)

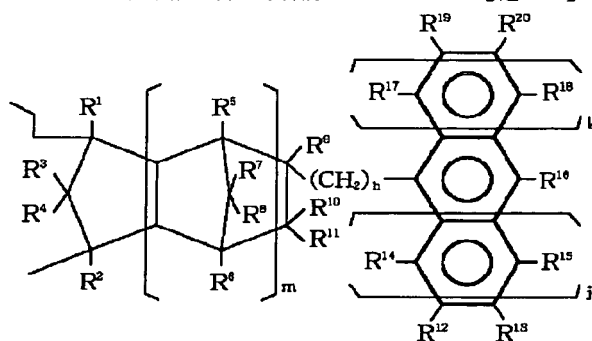
〔式中、各符号の意味は、式(A)におけるのと同じである。〕

式(B)で表される環状オレフィン系モノマーの開環重合体の水素添加物は、主鎖の不飽和結合が水素添加され※

※た下式(B₂)で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。

【0037】

【化12】



(B₂)

〔式中、各符号の意味は、式(B)におけるのと同じである。〕

開環共重合体の水素添加物は、式(A₂)と(B₂)で表される繰り返し単位を含有するコポリマーである。ただし、これらの開環(共)重合体の水素添加物であって、水素添加率が小さいものは、式(A₁)及び/または

【0038】架橋性重合体組成物

(1) 環状オレフィン系重合体(i i)

本発明の架橋性重合体組成物は、環状オレフィン系重合体(i i)と架橋剤とを必須成分として含有する樹脂組成物である。ここで言う環状オレフィン系重合体(i i)とは、前記環状オレフィン系重合体(i)に加えて、環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加重合体をも包含する。したがって、環状オレフィン系重合体(i i)は、前記式(A)及び(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーの開環(共)重合体、その水素添加物、及び該環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体から選ばれるポリマーである。これらのポリマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0039】環状オレフィン系重合体(i i)の数平均

分子量(Mn)及び分子量分布は、前記環状オレフィン系重合体(i)と同様である。すなわち、環状オレフィン系重合体(i i)の数平均分子量(Mn)は、トルエンを溶媒とするGPCにより測定されたポリスチレン換算で500~20,000の範囲内にあり、好ましくは1,000~15,000、より好ましくは2,000~10,000、最も好ましくは3,000~9,000の範囲内である。環状オレフィン系重合体(i i)が、このように特定の低分子量領域にあることによって、高濃度の溶液とすることができ、乾燥工程での生産性を高めることができ、補強基材への含浸性や各種配合剤の均一分散性を高めることもできる。この数平均分子量が小さすぎると、成形品とした場合の機械的強度が低下する。また、環状オレフィン系重合体(i i)の分子量分布は、特に限定されないが、トルエンを溶媒とするGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が、通常4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下である時に、機械的強度が高められるので望ましい。

【0040】前記の付加重合体は、前記式(A)及び(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーとビニル化合物とを付加重合させることにより得ることができる。ビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキ

セン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル化合物；などが挙げられる。これらのビニル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0041】環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体を製造するには、公知の方法を採用することができ、例えば、モノマー成分を炭化水素溶媒中でまたは溶媒が存在しない条件下で、溶媒またはノルボルネン系モノマーに可溶のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物、好ましくはハロゲン含有有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下で共重合させる方法を挙げることができる。炭化水素触媒として、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0042】重合温度は、通常-50℃~100℃、好ましくは-30℃~80℃、より好ましくは-20℃~60℃であり、重合圧力は、通常、0~50kg/cm²、好ましくは0~20kg/cm²である。環状オレフィン系重合体(i i)は、特開平3-95235号公報などで公知の方法により、 α 、 β -不飽和カルボン酸、その誘導体、スチレン系炭化水素、オレフィン系不飽和結合及び加水分解可能な基を持つ有機ケイ素化合物、不飽和エポキシ単量体などを用いて変性させてもよい。変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体が好ましい。

【0043】(2) 架橋剤

本発明の架橋性重合体組成物の架橋は、特に制限はなく、例えば、熱、光、及び放射線などを用いて行うことができ、架橋剤の種類は、それらの手段により適宜選択される。前記環状オレフィン系重合体(i i)を使用す

ると、種々の架橋剤に対しても分散性が良好となる。本発明の架橋性重合体組成物には、架橋剤以外に、所望により、架橋助剤、熱硬化性樹脂、難燃剤、その他の配合剤、溶媒などを配合することができる。架橋剤としては、特に限定されないが、一般的には、有機過酸化物が用いられる。

【0044】有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ) ブタンなどのパーオキシケタール類；t-ブチルヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3, α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類；オクタノイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；パーオキシジカーボネートなどのパーオキシエステル類；が挙げられる。これらの中でも、硬化後の樹脂の性能から、ジアルキルパーオキシドが好ましく、アルキル基の種類は、成形温度によって変えるのがよい。

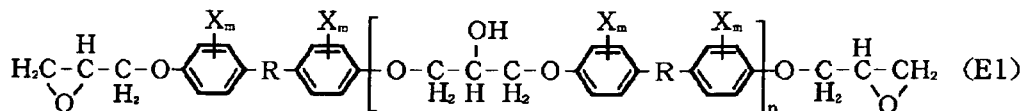
【0045】また、架橋剤として、光によりラジカルを発生する光架橋剤を用いることができる。光架橋剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系化合物；ベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ジベンジル、ベンジルメチルケタール等のベンジル系化合物；2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2, 2-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物；2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、ナフトキノン等のアントラキノン系化合物；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン系化合物；オクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸マンガン、ナフテン酸マンガン等の有機酸金属塩；等の光架橋剤を挙げることができる。

【0046】これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。架橋剤の配合量は、環状オレフィン系重合体(i i) 100重量部に対して、通常、0.001~30重量部、好ま

しくは0.001~15重量部、より好ましくは0.1~10重量部、最も好ましくは0.5~5重量部の範囲である。架橋剤の配合量がこの範囲にあるときに、架橋性及び架橋物の電気特性、耐薬品性、耐水性などの特性が高度にバランスされ好適である。

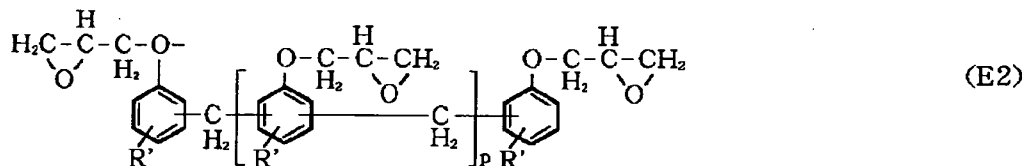
【0047】(3) 架橋助剤

本発明においては、架橋助剤を使用することにより、架橋性及び配合剤の分散性をさらに高めることができるので好適である。本発明で使用する架橋助剤は、特に限定されるものではないが、特開昭62-34924号公報等10で公知のものでよく、例えば、キノンジオキシム、ペンゾキノンジオキシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系架橋助剤；N,N-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系架橋助剤；ジアルキルタレート、トリアルキルシアヌレート、トリアルキルイソシアヌレート等のアルキル系架橋助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系架橋助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビ20ニル系架橋助剤；等が例示される。これらの中でも、アルキル系架橋助剤、メタクリレート系架橋助剤が、均一に分散させやすく好ましい。架橋助剤の添加量は、架橋剤の種類により適宜選択されるが、架橋剤1重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部である。架橋助剤の添加量は、少なすぎると架橋*



(式中、Xはハロゲン原子であり、Rは二価の炭化水素基であり、mは1~3であり、nは0または1以上の整数である。)

式(E1)のエポキシ化合物において、mがすべて2であり、nが実質的に0であり、ハロゲン原子Xが臭素原※



(式中、R'は水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基であり、pは0または1以上の整数である。)

式(E2)のエポキシ化合物において、pの平均値が0~5であり、R'が水素原子またはメチル基であるものが好ましい。これらのエポキシ化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。難燃性を重視する場合には、式(E1)のビスフ★

*が起こりにくく、逆に、添加量が多すぎると、架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性等が低下するおそれが生じる。

【0048】(4) 熱硬化性樹脂

本発明の架橋性重合体組成物においては、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を添加すると、積層体の接着強度が高度に改善され好適である。熱硬化性樹脂としては、特に制限はなく、一般的に使用されているものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラニン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、変性イミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂が好ましい。

【0049】熱硬化性樹脂は、通常、低分子量原料と硬化剤とからなる。例えば、エポキシ樹脂の場合は、エポキシ化合物と種々の硬化剤で構成される。エポキシ化合物としては、分子中にエポキシ基を有する化合物であれば特に制限はなく、ビスフェノール型、ノボラック型、脂環式型、複素環型、グリセリン型、ジシクロペンタジエン型などのエポキシ樹脂として用いられている化合物を挙げることができる。これらの中でも、式(E1)に示すハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物が好ましい。

【0050】

【化13】

※子であり、Rがイソプロピリデン基であるものが好ましい。また、式(E2)に示すノボラック型エポキシ化合物が好ましく用いられる。

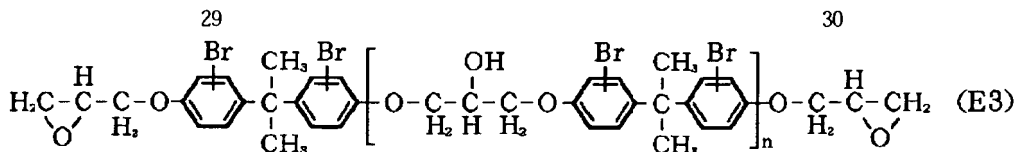
【0051】

【化14】

★エノール型エポキシ化合物が好ましく、耐熱性、耐薬品性を向上させたい場合には、式(E2)のノボラック型エポキシ化合物が好ましい。式(E1)のエポキシ化合物の具体例として、式(E3)で表される化合物を挙げることができる。

【0052】

【化15】



式(E3)で表されるハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば、Br含有率が20重量%のものや50重量%のものなどが市販されている。エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、アミン系化合物、イミダゾール系化合物、ジアザビシクロウンデセンのような含窒素複素環式化合物、有機ホスフィン、有機ボロン錯体、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム等公知のものを用いることができる。熱硬化性樹脂の添加量は、環状オレフィン系重合体(i i) 100重量部に対して、通常3~150重量部、好ましくは10~140重量部、特に好ましくは15~120重量部である。

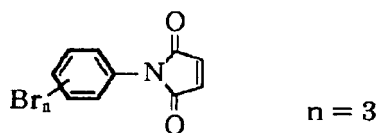
【0053】(5) 難燃剤

難燃剤としては、特に制約はないが、架橋剤によって分解、変性、変質しないものが好ましい。ハロゲン系難燃剤としては、塩素系及び臭素系の種々の難燃剤が使用可能であるが、難燃化効果、成形時の耐熱性、樹脂への分散性、樹脂の物性への影響等の面から、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキシド、オクタブロモジフェニルオキシド、デカブロモジフェニルオキシド、ペンタブロモシクロヘキサン、テトラブロモビスフェノールA、及びその誘導体[例えば、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジプロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(プロモエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス*

* (アリルエーテル)等]、テトラブロモビスフェノールS、及びその誘導体[例えば、テトラブロモビスフェノールS-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールS-ビス(2,3-ジプロモプロピルエーテル)等]、テトラブロモ無水フタル酸、及びその誘導体[例えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビス(5,6-ジプロモノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド)、トリス-(2,3-ジプロモプロピル-1)-イソシアヌレート、ヘキサクロシクロペンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリプロモフェニルグリシジルエーテル、トリプロモフェニルアクリレート、エチレンビストリプロモフェニルエーテル、エチレンビスペンタプロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキシド、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリペンタプロモベンジルアクリレート、オクタプロモナフタレン、ヘキサブロモシクロデカン、ビス(トリプロモフェニル)フマルアミド、N-メチルヘキサブロモジフェニルアミン等を使用するのが好ましい。本発明で使用する難燃剤の中でも特に好ましい難燃剤について、化学式を挙げて説明する。樹脂組成物への均一分散性や、架橋反応工程において、有機過酸化物により分解、変性、変質を受けにくい難燃剤として、以下の式に示すような化合物を好ましいものとして挙げるができる。

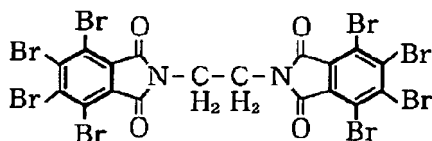
【0054】

【化16】



(N1)

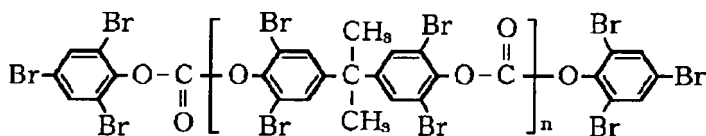
【0055】



【化17】

(N2)

【0056】



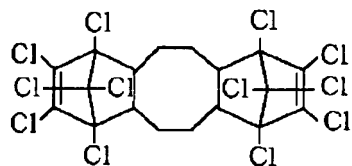
【化18】

(N3)

(式中、nは0または1以上の整数である。)

【0057】

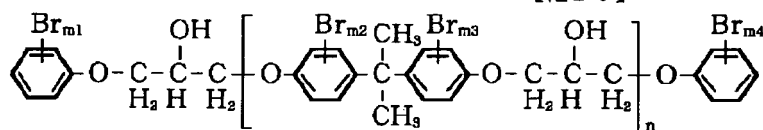
【化19】



(N4)

【0058】

【化20】



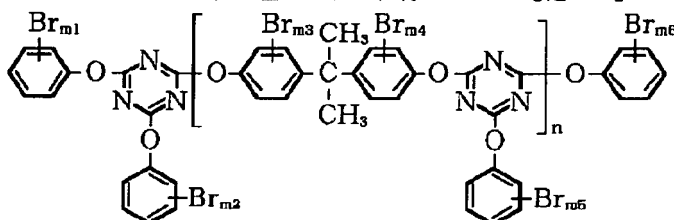
(N5)

(式中、nは0または1以上の整数であり、m1~m4
は1以上の整数であり、 $1 \leq m1 \leq 5$ 、 $1 \leq m2 \leq 4$ 、
 $1 \leq m3 \leq 4$ 、 $1 \leq m4 \leq 5$ 、好ましくは $2 \leq m1 \leq$
 4 、 $5 \leq m2 \leq 3$ 、 $2 \leq m3 \leq 3$ 、 $2 \leq m4 \leq 4$ 、特に*

*好ましくは $m1 = 3$ 、 $m2 = 2$ 、 $m3 = 2$ 、 $m4 = 3$ で
ある。)

【0059】

【化21】



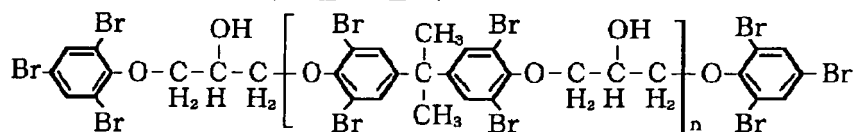
(N6)

(式中、nは0または1以上の整数であり、m1~m6
は1以上の整数であり、 $1 \leq m1 \leq 5$ 、 $1 \leq m2 \leq 5$ 、
 $1 \leq m3 \leq 4$ 、 $1 \leq m4 \leq 4$ 、 $1 \leq m5 \leq 5$ 、 $1 \leq m6$
 ≤ 5 、好ましくは $2 \leq m1 \leq 4$ 、 $2 \leq m2 \leq 4$ 、 $2 \leq m$
 $3 \leq 3$ 、 $2 \leq m4 \leq 3$ 、 $2 \leq m5 \leq 3$ 、 $2 \leq m6 \leq 4$ 、※

※特に好ましくは $m1 = 3$ 、 $m2 = 2$ 、 $m3 = 2$ 、 $m4 =$
 2 、 $m5 = 3$ 、 $m6 = 3$ である。)

【0060】

【化22】



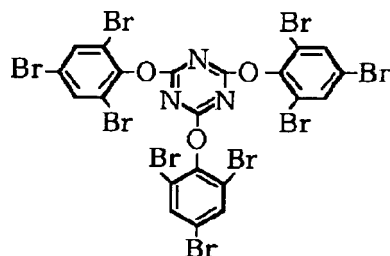
(N7)

(式N5の具体例である。)

★【化23】

【0061】

★

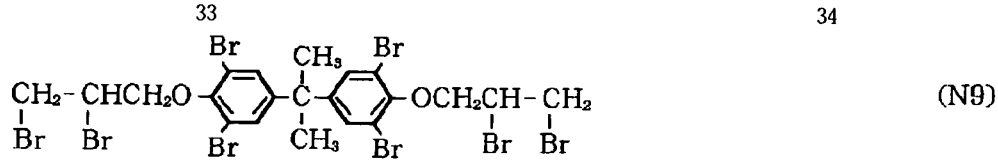


(N8)

(式N6の具体例である。)

【化24】

【0062】



なお、前記熱硬化性樹脂中のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物も難燃剤の一種である。難燃剤の添加量は、芳香環含有ノルボルネン系重合体 100 重量部に対して、通常 3～150 重量部、好ましくは 10～140 重量部、特に好ましくは 15～120 重量部である。難燃剤の難燃化効果をより有効に発揮させるための難燃助剤として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、三塩化アンチモン等のアンチモン系難燃助剤を用いることができる。これらの難燃助剤は、難燃剤 100 重量部に対して、通常 1～30 重量部、好ましくは 2～20 重量部の割合で使用する。

【0063】(6) その他の配合剤

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、エラストマー、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリッ

剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機または無機の充填剤などの各種配合剤を適量添加することができる。

【0064】具体的には、例えば、天然ゴム、ポリイソ

プレングム及びその水素添加物、ポリブタジエンゴム及びその水素添加物、ブタジエン-イソブレン共重合体ゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム及びその水素添加物、スチレン-イソブレンランダム共重合体及びその水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム及びその水素添加物、スチレン-イソブレンブロック共重合体及びその水素添加物、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、プロピレン-ブテン共重合体ゴムなどのエラストマー；テトラキス〔メチレン-3 (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕メタン、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、2, 2'-オキザミドビス〔エチル-3 (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕などのフェノール系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系安定剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、

ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル；合成ハイドロタルサイト；アミン系の帯電防止剤；シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等のカップリング剤；可塑剤；顔料や染料などの着色剤；などを挙げることができる。

【0065】有機または無機の充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドワマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを例示できる。

【0066】機械的特性を調節する目的で、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレート、ポリサルホン等の異種の熱可塑性樹脂等を配合することもできる。これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで配合することができる。配合割合は、それぞれの機能及び使用目的に応じて適宜定めることができるが、少ないほど好ましい。

【0067】(7) 溶媒

本発明では、環状オレフィン系重合体 (i i) を溶媒に溶解させて、プリプレグ用の含浸用溶液を調製したり、溶液流延法によりシート(フィルム)を製造したりすることができる。このように、溶媒を用いて環状オレフィン系重合体 (i i) を溶解させる場合には、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。溶媒は、芳香環含有ノルボルネン系重合体、及び必要に応じて配合する各成分を均一に溶解ないしは分散するに足りる量比で用いる。

【0068】成形体、プリプレグ、積層体など

本発明においては、架橋性重合体組成物を成形した後、架橋させて架橋性成形体を得る。架橋性重合体組成物を成形する方法は、成形途中での架橋により成形性の悪化が起こらないように、溶媒に溶解して成形するか、架橋

しない温度、または架橋速度が十分に遅い速度で溶融して成形する。具体的には、溶媒に溶解した架橋性重合体組成物を流延して溶媒を除去して、シート状（シートまたはフィルム）に成形するか、基材に含浸させて成形する。

【0069】（１）プリプレグ

本発明の架橋成形体の具体例の一つであるプリプレグは、トルエン、シクロヘキサン、キシレン等の溶媒中に架橋性重合体組成物及び各種配合剤を均一に溶解ないしは分散させ、次いで、補強基材を含浸させた後、乾燥させて溶媒を除去して製造される。一般に、プリプレグは、50～500 μ m程度の厚さになるようにすることが好ましい。溶媒としては、前記の如きものを使用することができる。溶媒の使用量は、固形分濃度が通常1～90重量%、好ましくは5～85重量%、より好ましくは10～80重量%、最も好ましくは20～80重量%になるように調整される。

【0070】補強基材としては、例えば、紙基材（リントー紙、クラフト紙など）、ガラス基材（ガラスクロス、ガラスマット、ガラスペーパー、クォーツファイバーなど）及び合成樹脂繊維基材（ポリエステル繊維、アラミド繊維など）を用いることができる。これらの補強基材は、シランカップリング剤などの処理剤で表面処理されていてよい。これらの補強基材は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。補強基材に対するノルボルネン系重合体の量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、補強基材に対して1～90重量%、好ましくは10～60重量%の範囲である。

【0071】（２）シート

本発明の架橋性成形体の具体例の一つであるシートを製造する方法は、特に限定されないが、一般には、キャスト法が用いられる。例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の溶媒中に、本発明の架橋性樹脂組成物を固形分濃度5～50重量%程度になるように溶解、分散させ、平滑面上に流延または塗布し、乾燥等により溶剤を除去し、平滑面から剥離してシートを得る。乾燥により溶媒を除去する場合は、急速な乾燥により発泡することのない方法を選択することが好ましく、例えば、低温である程度溶媒を揮発させた後、温度を上げて溶媒を十分に揮発させるようにすればよい。

【0072】平滑面としては、鏡面処理した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等を用いることができる。樹脂製のキャリアフィルムを用いる場合、キャリアフィルムの素材の耐溶剤性、耐熱性に注意して、用いる溶媒や乾燥条件を決める。キャスト法により得られるシートは、一般に10 μ m～1mm程度の厚みを有する。これらのシートは、架橋することにより、層間絶縁膜、防湿層形成用フィルム等として用いることができる。また、次に記載する積層体の製造に用いることもできる。

【0073】（３）積層体

本発明の架橋成形体の具体例の一つである積層板などの積層体は、前述のプリプレグ及び／または未架橋のシートを積み重ね、加熱圧縮成形して架橋・熱融着させることにより、必要な厚さにしたものである。積層板を回路基板として用いる場合には、例えば、金属箔等からなる配線用導電層を積層したり、表面のエッチング処理等により回路を形成する。配線用導電層は、完成品である積層板の外部表面に積層するのみでなく、目的等によっては、積層板の内部に積層されていてもよい。エッチング処理等の二次加工時の反り防止のためには、上下対象に組み合わせて積層することが好ましい。例えば、重ねたプリプレグ及び／またはシートの表面を、用いたノルボルネン系樹脂に応じた熱融着温度以上、通常150～300℃程度に加熱し、30～80kgf/cm²程度に加圧して、各層の間に架橋・熱融着させて積層板を得る。これらの絶縁層または基材に金属を適用する他の方法は、蒸着、電気メッキ、スパッター、イオンメッキ、噴霧及びレーザリングである。一般に使用される金属は、銅、ニッケル、錫、銀、金、アルミニウム、白金、チタン、亜鉛及びクロムなどが挙げられる。配線基板においては、銅が最も頻繁に使用されている。

【0074】（４）架橋

本発明においては、架橋性成形体を単独で、または積層して、一定温度以上に加熱して架橋させて架橋成形体を得る。架橋反応を生じさせる温度は、主として有機過酸化化物と架橋助剤の組み合わせによって決められるが、通常、80～350℃、好ましくは120℃～300℃、より好ましくは150～250℃の温度に加熱することにより架橋する。また、架橋時間は、有機過酸化化物の半減期の4倍程度にするのが好ましく、通常、5～120分、好ましくは10～90分、さらに好ましくは20～60分である。架橋剤として光架橋剤を用いた場合には、光照射により架橋させることができる。架橋性成形体を積層して架橋する場合、各層の間に熱融着・架橋が起こり、一体の架橋成形品が得られる。

【0075】（５）架橋成形体

本発明の架橋成形体として、積層板、回路基板、層間絶縁膜、防湿層形成用フィルム等が例示される。本発明の架橋成形体は、通常、吸水率が0.03%以下、絶縁抵抗が10¹⁵～10¹⁷ Ω 、1MHzでの誘電率、誘電正接がそれぞれ2.0～2.5、0.001～0.0007であり、従来の熱硬化性樹脂製成形体に比べて、耐水性、電気特性が優れている。一方、耐熱性は、従来の熱硬化性樹脂製成形品と同等であり、銅箔を積層した積層板に260℃のハンダを30秒間接触させても、銅箔の剥離やフクレの発生等の異常は認められない。これらのことから、本発明の架橋成形体である積層板は、回路基板としても好ましいものである。また、本発明の架橋成形体は、難燃性に優れたもの、具体的には、UL-94

規格においてV-2またはそれよりも優れた難燃性を示すものが好ましく、V-1またはV-0の難燃性を示すものがより好ましく、V-0の難燃性を示すものが特に好ましい。そのような架橋性成形体を得るためには、前述のような難燃剤を含有している架橋性樹脂組成物を用いればよい。

【0076】

【実施例】以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。なお、物性の測定方法は、次のとおりである。

(1) ガラス移転温度は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。

(2) 分子量は、特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 主鎖及び側鎖の水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(4) 共重合比率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(5) 難燃性は、米国UL-94試験規格に従って測定した。

(6) 1MHzにおける誘電率、誘電正接、及び吸水率は、JIS C6481に準じて測定した。

(7) 銅箔引き剥し強度は、樹脂積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を取り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、引張試験機にて面に対して垂直な方向に50mm/minの早さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力の最低値を示した。

(8) 耐トルエン性は、銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、トルエン中で5分間煮沸した後、外観の変化を目視により観察し、以下の基準で評価した。

○：外観に変化なし、

×：外観に変化あり。

(9) 耐ハンダ性は、銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒浮かべた後、外観の変化を目視により観察し、以下の基準で評価した。

○：外観に変化なし、

×：外観に変化あり。

(10) 耐クラック性

ドリルを用いて積層体に直径1mmの穴を開け、断面を観察し、以下の基準で判定した。

◎：クラックが全くないか、あっても、ごく小さなクラックが僅かにある、

○：小さなクラックがある、

×：クラックが明らかに認められる。

【0077】【合成例1】窒素で置換した1リットルのフラスコに、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(以下、MTDと略す)

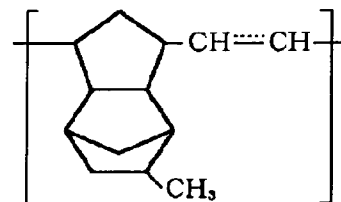
5gと、トルエン120gを加え、重合触媒として、トリイソブチルアルミニウム0.287mmolとイソブ

チルアルコール0.287mmol、分子量調整剤として1-ヘキセン8.61mmolを添加した。ここに、六塩化タングステン0.057mmolを添加し、40℃で5分間攪拌した。その後、MTD45gと、六塩化タングステン0.086mmolを約30分間で連続的に系内に滴下し、滴下終了後、さらに30分間攪拌して重合を終了した。

【0078】この重合反応液を1リットルのオートクレーブに移し、トルエン160gを加え、ニッケルアセチルアセトナート0.5gとトリイソブチルアルミニウムの30重量%トルエン溶液5.15gを混合したものを加え、反応器内を水素置換した後、攪拌しながら80℃に昇温した。温度が安定したところで水素圧力を30kg/cm²に昇圧し、反応過程で消費される水素を補充しながら、3時間反応させた。次いで、4.2gの水と、活性アルミナ(表面積320cm²/g、細孔容量0.8cm³/g、平均粒径15μm、水澤化学製、ネオビードD粉末)を2.5gを加え、80℃にて1時間攪拌した後、固形分をろ過して除去した水素添加反応液を、3リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1Torr以下で48時間乾燥させた。合成結果を表1に示した。このポリマーをAとする。ポリマーAの繰返し単位は、次式のとおりである。

【0079】

【化25】

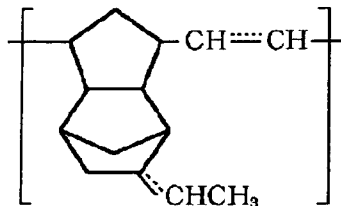


(ただし、 \cdots は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。)

【0080】【合成例2】MTDを、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(以下、ETDと略す)に代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをBとする。ポリマーBの繰返し単位は、次式のとおりである。

【0081】

【化26】

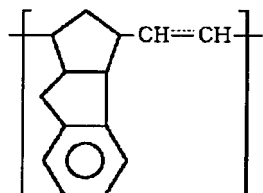


(ただし、 \cdots は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。)

【0082】〔合成例3〕MTDを、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン（以下、MTFと略す）に代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをCとする。ポリマーCの繰り返し単位は、次式のとおりである。

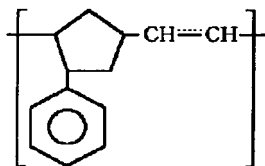
【0083】

【化27】



（ただし、 \cdots は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。）

【0084】〔合成例4〕MTDを、5-フェニル-2-ノルボルネン（以下、PNBと略す）に代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果*



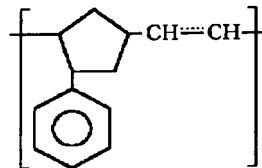
（ただし、 \cdots は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。）

【0088】〔合成例6〕窒素で置換した1リットルの重合器に、TCDのシクロヘキサン溶液、触媒としてVO(C₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液、及びエチルアルミニウムセスキクロライド[A1(C₂H₅)_{1.5}Cl_{1.5}]のシクロヘキサン溶液を重合器内での濃度がそれぞれ60g/リットル、0.5mmol/リットル、4.0mmol/リットルとなるように供給し、これにエチレンを15リットル/Hr、水素を2.5リットル/Hr、で供給し、系内を10℃に制御した。一方、重合器上部から連続的にフラスコ内の重合液の全量が1リットルとなり、平均滞留時間が0.5時間となるように抜き出した。抜き出した重合液にイソプロピルアルコールを少量添加して重合を停止し、その後、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液を1対1の割合でホモジナイザーを用いて強撹拌下で接触させ、触媒残査を水相へ移行させた。上記混合液を静置し、水相を除去後さらに蒸留水で2回水洗を行い、重合液を精製分離した。この重合液を3リットルのアセトン中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1Torr以下で48時間乾燥させ、白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをFとする。ポリマーFの繰り返し単位は、次式のとおりである。

*を表1に示した。このポリマーをDとする。ポリマーDの繰り返し単位は、次式のとおりである。

【0085】

【化28】

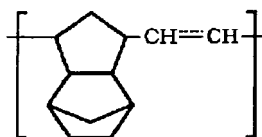


（ただし、 \cdots は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。）

【0086】〔合成例5〕MTDを、PNB50重量%とTCD50重量%との混合モノマーに代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをEとする。ポリマーEの繰り返し単位は、次式のとおりである。

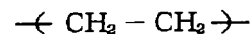
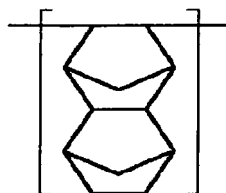
【0087】

【化29】



※【0089】

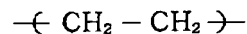
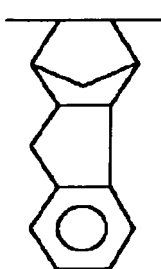
【化30】



【0090】〔合成例7〕TCDをMTFに代えたこと以外は、合成例6と同様にして、白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをGとする。ポリマーGの繰り返し単位は、次式のとおりである。

【0091】

【化31】



【0092】〔合成例8〕水素供給量を2.5リットル/Hrから0.5リットル/Hrに変えたこと以外は、

合成例6と同様にして、白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをHとする。

【0093】[合成例9] MTDをETDに、1-ヘキセンを8.61mmolから2.30mmolにかえる以外は、合成例1と同様にして、数平均分子量(Mn)が28,500、重量平均分子量(Mw)が57,80*

*0、主鎖の水素添加率が99%以上の水素添加物を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをIとする。

【0094】

【表1】

ポリマー		重合方式	主鎖水添率(%)	核水添率(%)	分子量		
コードNo.	組成(Wt%)				Mn×10 ⁴	Mw×10 ⁴	Mw/Mn
A	MTD(100)	開環重合	≥99	—	0.75	1.23	1.64
B	ETD(100)	開環重合	≥99	—	0.81	1.34	1.66
C	MTF(100)	開環重合	≥99	≒0	0.79	1.43	1.81
D	PNB(100)	開環重合	≥99	≒0	0.80	1.69	2.11
E	PNB/TCD(50/50)	開環重合	≥99	≒0	0.85	1.69	1.99
F	TCD/イソPP(38/62) (*1)	付加重合	—	—	0.77	1.46	1.90
G	MTF/イソPP(36/64) (*1)	付加重合	—	—	0.67	1.16	2.12
H	TCD/イソPP(37/63) (*1)	付加重合	—	—	4.71	8.33	1.77
I	ETD(100)	開環重合	≥99	—	2.85	5.78	2.03

(*1) モル比である。

【0095】[実施例1~14] 合成例1~7で得た各々の樹脂と、各種成分を表2に示した組成で配合し、各々固形分の濃度が60~70重量%になるように、トルエンに溶解してワニスとした。全ての配合品について、沈澱なども生じず均一な溶液であった。これらの溶液に、Eガラスクロスを浸漬して含浸を行い、その後エアーオープン中で乾燥させ、硬化性複合材料(プリプレグ)を作製した。プリプレグ中の基材の重量は、プリプレグの重量に対して40重量%とした。成形後の厚みが※

※0.8mmになるように上記のプリプレグを必要に応じて複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ35μmの銅箔を置いて、熱プレス成形機により成形硬化させて樹脂積層体を得た。このようにして得た樹脂積層体の諸物性を測定したところ、いずれの樹脂積層体も良好な誘電特性、吸水率、耐熱性、耐溶剤性、銅箔引き剥し強さを示し、難燃性がV-0であった。結果を表2に示す。

【0096】

【表2】

実施例	ポリマー (部)	過酸化物 (部)	架橋 助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	ワニス 濃度 (%)	誘電率 ϵ	正接 $\tan \delta$	吸水率 (%)	難燃性 UL-94	耐熱 性	耐水 性	耐溶 剤性	耐腐 蝕性	銅箔引 剥強さ (kg/cm ²)
実施例1	A(80)	a(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	60	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.7
実施例2	A(70)	a(1)	TAIC(5)	E3(30)	イソノール(1)	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.8
実施例3	B(80)	a(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	60	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.7
実施例4	B(80)	a(1)	TAIC(5)	E3(30)	イソノール(1)	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.8
実施例5	C(80)	a(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	70	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.7
実施例6	C(70)	a(1)	TAIC(5)	E3(30)	イソノール(1)	70	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.8
実施例7	D(80)	a(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	70	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例8	D(70)	a(1)	TAIC(5)	E3(30)	イソノール(1)	70	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.8
実施例9	E(80)	a(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	65	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.7
実施例10	E(70)	a(1)	TAIC(5)	E3(30)	イソノール(1)	65	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.8
実施例11	F(80)	a(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.7
実施例12	F(70)	a(1)	TAIC(5)	E3(30)	イソノール(1)	60	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	◎	◎	1.8
実施例13	G(80)	a(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	65	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例14	G(70)	a(1)	TAIC(5)	E3(30)	イソノール(1)	65	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	○	○	1.8

【0097】(脚注)

- (1) 過酸化物 a: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3
 (2) TAIC: トリアリルイソシアヌレート
 (3) イミダゾール: 2-エチル-4-メチルイミダゾール
 (4) N3: 前記式(N3)の難燃剤
 (5) E3: 旭チバ製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(AER 8010)、Br含有率=50重量%

*

*【0098】[比較例1~4] 樹脂成分として、合成例9で得られたポリマーI (Mn=28,500、Mw=57,800、主鎖の水素添加率が99%以上)、または合成例8で得られたポリマーH(環状オレフィン系付加重合体)を用いて、各種成分を表3に示した組成で配合し、全固形分の濃度が20重量%になるように、トルエンに溶解したが、ワニス2相分離してしまった。結果を表3に示す。

【0099】

【表3】

	ポリマー (部)	過酸 化物 (部)	架橋 助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	ワニス 濃度 (%)
比較例 1	I(80)	b(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	20
比較例 2	I(70)	b(1)	TAIC(5)	E3(30)	イミダゾール(1)	20
比較例 3	H(80)	b(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	20
比較例 4	H(70)	b(1)	TAIC(5)	E3(30)	イミダゾール(1)	20

(脚注)

(1) 過酸化物 b: ジクミルパーオキシド

(2) TAIC: トリアリルイソシアヌレート

(3) イミダゾール: 2-エチル-4-イミダゾール

(4) N3: 前記式 (N3) の難燃剤

(5) E3: 旭チバ製、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (AER 8010)、Br 含有率=5 重量%

【0100】 [実施例 15~21、及び比較例 5~6]

合成例 1~9 で得た各々の樹脂と、各種成分を表 4 に示した組成で配合し、各種固形分の濃度が 20 重量%になるように、トルエンに溶解してワニスとした。この溶液を 30 分間静置した後、相分離の有無を目視で観察し、次の基準で評価した。

<溶液の均一性>

○: 均一で相分離なし、

×: 相分離あり。

前記で得られた各ワニスを常温で 30 分間静置した後、このワニスに、E ガラスクロス (幅 10 cm×長さ 10 cm×厚さ 0.5 mm) の幅方向の一端を保持して、懸垂しながら浸漬させ、10 秒間経過後に、ゆっくりと引き上げ、1 分間放置した。得られた樹脂含浸ガラスクロス*30

* スの固形分のみを再度トルエンに溶解した。次いで、トルエン溶液に大量の酢酸イソプロピルに注ぎ込み、ポリマー成分のみを凝固、ろ別して回収した。一方、ろ液を大量のメタノールに注ぎ込み、難燃剤成分のみを凝固、ろ別して回収した。回収したポリマー成分及び難燃剤成分について、70℃で 1 Torr で 48 時間乾燥後の重量を測定した。このときのポリマー成分と難燃剤成分の重量比と、使用したワニスにおけるこれら 2 成分の重量比との差異を算出し、次の基準で評価した。

<含浸の均一性>

◎: 差異が 2% 以下であり、含浸の均一性が極めて優れている、

○: 差異が 2% 超過、5% 以下であり、含浸の均一性が優れている、

△: 差異が 5% 超過、10% 未満であり、含浸の均一性が良好である、

×: 差異が 10% 以上で、含浸の均一性に劣っている。

結果を一括して表 4 に示す

【0101】

【表 4】

	ポリマー (部)	難燃剤 (部)	溶液の 均一性	含浸の 均一性
実施例 15	A(70)	E3(30)	○	◎
実施例 16	B(70)	E3(30)	○	◎
実施例 17	C(70)	E3(30)	○	◎
実施例 18	D(70)	E3(30)	○	◎
実施例 19	E(70)	E3(30)	—	◎
実施例 20	F(70)	E3(30)	○	◎
実施例 21	G(70)	E3(30)	○	◎
比較例 5	I(70)	E3(30)	×	×
比較例 6	H(70)	E3(30)	×	×

(脚注)

(1) E3: 旭チバ製、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (AER 8010)、Br 含有率=5 重量%

【0102】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度などに優れ、高濃度の溶液とする※

※ ことができ、しかも溶液中での難燃剤などの各種配合剤を均一に分散させるのに好適な環状オレフィン系重合体が提供される。また、本発明によれば、前記諸物性に優れる架橋性重合体組成物、該組成物を用いた成形体、ブリプレグ、積層体、金属張り積層体などが提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 0 8 L 45/00
65/00

識別記号

F I

C 0 8 L 45/00
65/00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.